

ВПЛИВ ДИСПЕРГУВАННЯ ТА ПОЛІМЕРНОГО ПОКРИВУ НА МАГНЕТНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНОГО СПЛАВУ

$\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$

О. М. ГЕРЦИК¹, А. К. БОРИСЮК², М. О. КОВБУЗ¹, Л. М. БЕДНАРСЬКА¹,
Н. С. МІТІНА², Г. В. ПОНЕДІЛОК²

¹ Львівський національний університет ім. Івана Франка;

² Національний університет "Львівська політехніка"

Протестовано аморфний сплав $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ на зміну магнетних властивостей з переходом від стрічкової форми до порошку та після модифікації полімерними покриттями. Показано, що диспергування до частинок менших 10 μm , а також модифікація практично не погіршують його магнетних властивостей.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, магнетні властивості, диспергування.

Аморфні та нанокристалічні сплави феромагнетиків вирізняються особливими магнетом'якими властивостями, що зумовлює їх широке використання. Аморфні металеві сплави (АМС), виготовлені у вигляді стрічки методом надшвидкого охолодження, не завжди придатні для створення складних елементів конструкцій. Тому перспективне виготовлення високодисперсних АМС-порошків, модифікація поверхні яких полімерами дасть можливість термопресуванням сформувати деталі складної форми. Однак нагрівання полімерних покриттів на порошках АМС, очевидно, може змінювати також їх магнетні характеристики, пов'язані зі структуризацією і можливістю хімічних взаємодій. Отже, необхідно уточнити зміну магнетних властивостей аморфних сплавів внаслідок переходу стрічкового матеріалу у порошок, температурної обробки та природи полімерного покриття.

Перш за все, аморфні матеріали є гомогенні, не містять зерен чи інших структурних одиниць помітного розміру, які можна визначити окремо. Ці сплави, утворені внаслідок раптового охолодження розплаву, залишаються скоріше твердими рідинами, ніж неоднорідним осадом. Можлива їх хімічна і структурна негомогенність, особливо у приповерхневих шершавих шарах з плоскими областями та піками, висота яких зазвичай коливається в межах 10 нм. Ці межі бувають і ширші (0,2÷1,0 μm), але тоді дефекти поверхні можуть бути менші (до < 10 нм). Зміна меж доменів через дефекти в аморфному матеріалі є, практично, дуже мала, і тому магнетна проникність залишається великою [1, 2].

Нагрівання викликає локальну магнетну анізотропію вздовж напрямку намагнетчування. Якщо межі доменів існують під час відпалу, вони стабілізуються в цьому положенні й дозволені тільки обертові рухи локальних моментів біля стабільно орієнтованих. Розширення меж стінок доменів, яке встановилося під час термічної магнетизації, ілюструє залежність $B = f(H)$ для багатого кобальтом сплаву [3]. Залежність магнетних властивостей від ступеня дисперсності АМС $\text{Co}_{70,3}\text{Fe}_{4,7}\text{Si}_{10,0}\text{B}_{15,0}$ проходить через максимум [4].

Методика досліджень. Зразки аморфного сплаву у вигляді стрічки з елементним складом $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ товщиною 25 μm , шириною 2 см отримані надшвидким охолодженням (10^6 K/s) із розплаву. Порошкоподібний зразок – механічним розмелюванням стрічки в органічному розчиннику до лінійного розміру, меншого 10 μm . Аморфний сплав виготовлений в Інституті металофізики НАН України.

Первинний покрив порошку АМС олігомерним пероксидом (ОП) на основі вінілацетату, 2-трет.бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну та малеїнового ангідриду наносили методом самочинної адсорбції останнього на металевій поверхні за 15-хвилинного витримування з перемішуванням у 1%-му розчині ОП в ацетоні (співвідношення порошок:модифікатор 10:1). Декантований порошок промивали двічі ацетоном і висушували у вакуумі (I етап модифікації). Під час II етапу здійснена ініційована ОП, закріпленим на поверхні порошку під час етапу I, полімеризація диметиламінметакрилату і вінілпіролідону в етилацетаті при 323 K впродовж 6 h. Модифікований порошок промивали етилацетатом, ацетоном і висушували у вакуумі.

Для фазового магнетного аналізу сплавів використовували вібраційний магнетометр, який реєстрував питому намагненість насичення (σ_s) в інтервалі температур від 77 до 1000 K [5] за напруженості магнетного поля 800 $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$, що відповідає умовам кількісного магнетного фазового аналізу [6]. Рентгеноструктурний аналіз виконували на дифрактометрі DRON-3М, Cu-K_α -випромінювання.

Результати випробувань та їх обговорення. В результаті порівняння температурної залежності відносної питомої намагненості насичення аморфного сплаву $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ у вигляді стрічки та аналогічного за складом порошку ($l < 10\mu\text{m}$) виявлено, що за нагріву зі швидкістю 10 K/min для

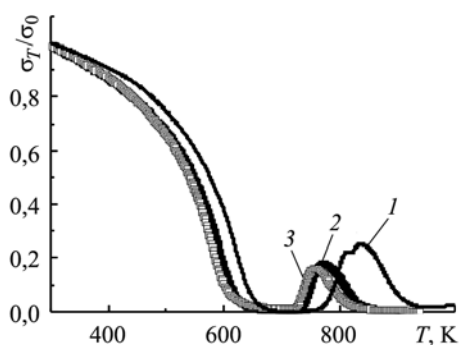


Рис. 1. Температурна залежність σ_T/σ_0 сплаву $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ при $v = 10$ K/min: 1 – стрічка; 2 – порошок, 3 – порошок при $v = 30$ K/min.

Fig. 1. Temperature dependence σ_T/σ_0 of $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ alloy at $v = 10$ K/min: 1 – ribbon; 2 – powder; 3 – powder at $v = 30$ K/min.

стрічкового матеріалу проявляється бімодальний пік у межах (806 ÷ 838)K із загальною площею 22 у.о. Це свідчить про початкове утворення нестійкої магнетної фази $(\text{FeNb})_3\text{B}$ ($\sigma_T/\sigma_0 = 0,22$; $T_n = 806$ K), що за подальшого нагрівання переходить у $(\text{FeNb})_{23}\text{B}_6$ ($\sigma_T/\sigma_0 = 0,29$, $T_n = 838$ K). На магнетограмах порошкоподібного АМС проявляється тільки один пік в області нижчих температур (726 ÷ 843)K (рис. 1 і таблиця), а хід залежності $\sigma_s = f(T)$ до досягнення парамагнетної зони в обох випадках аналогічний (рис. 1). Зі збільшенням швидкості нагрівання порошкоподібного сплаву до 30 K/min загалом залежність $\sigma_s = f(T)$ суттєво не змінюється, лише дещо збільшується площа піка феромагнетної фази. Внаслідок попереднього відпалу

аморфного порошку до 940 K у магнетному полі на термомагнетограми вищевказані феромагнетні фази не зафіксовано (рис. 2). Отже, через подрібнення стрічки сплаву до частинок з розмірами менше 10 μm , а також локальне під-

вищення температури, очевидно, дещо обмежується простір доменів та їхній тривимірний рух. Початкове значення питомої намагненості (σ_0) практично для всіх форм АМС коливається біля $138 \pm 1 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Однак внаслідок нагрівання за постійної дії магнетного поля ($H=800 \text{ kA/m}$) магнетна фаза в порошку утворюється вже у нижчому температурному інтервалі (ΔT_1), ніж у стрічці АМС (див. таблицю).

Магнетні характеристики порошкоподібного (П) та стрічкового (С) АМС $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ з немодифікованою поверхнею та після першого (I) і другого (II) етапів модифікації за різних швидкостей нагріву (ν)

Форма сплаву	ν , K/min	Зразок	σ_0 , $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	ΔT_1 , K	ΔT_2 , K	σ/σ_0	T_n , K	$l_{1/2}$	S_n	$S_n(\text{mod.})/S_n(\text{init.})$	E_a , $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$
П	10	Вих.	138,0	665÷726	726÷843	0,18	773	60,1	10,8	–	77,1
		I	137,1	647÷716	716÷844	0,17	759	60,8	10,9	1,01	73,2
		II	136,7	658÷721	721÷873	0,18	774	72,2	13,9	1,21	77,2
	30	Вих.	138,0	662÷719	719÷844	0,16	756	53,8	9,6	–	62,0
		I	138,0	654÷698	698÷785	0,13	736	21,8	3,8	0,39	60,0
		II	137,0	672÷722	722÷819	0,14	748	42,4	6,4	0,67	61,0
С	30	Вих.	138,0	668÷777	777÷920	0,22 (0,29)	806 (830)	91,6	22,2	–	70,0

Примітка. σ/σ_0 , $l_{1/2}$, S_n – у відносних одиницях.

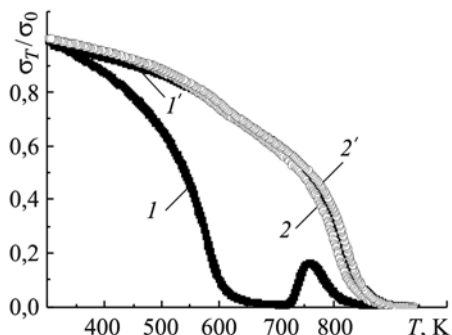


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Температурні залежності відносної питомої намагненості насичення сплаву $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$, виміряні за нагріву (1, 2) і охолодження (1', 2') початкового (1, 1') та заздалегідь відпаленого до 940 К (2, 2'). Швидкість нагрівання та охолодження 30 К/мін.

Fig. 2. Temperature dependences of relative specific saturation magnetization of $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ alloy, measured under heating (1, 2) and cooling (1', 2') of initial (1, 1') and preliminary annealed to 940 K (2, 2'). Speed of heating and cooling 30 K/min.

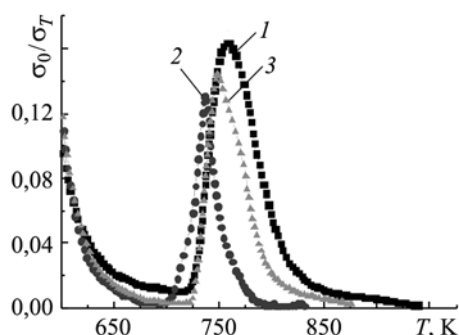


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Температурні залежності відносної питомої намагненості насичення сплаву $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$, виміряні під час нагрівання: 1 – вихідного порошку; 2, 3 – порошок після I і II етапів модифікації. Швидкість нагрівання та охолодження 30 К/мін.

Fig. 3. Temperature dependences of relative specific saturation magnetization of $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ alloy, measured under heating: 1 – initial powder; 2, 3 – powder after I and II stages of modification. Speed of heating and cooling 30 K/min.

Первинна модифікація порошку $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ олігомером, а також нанесення полімерного покриття не змінюють принципово форми залежностей $\sigma_T/\sigma_0 = f(T)$. Однак під час дослідження розміщення піків утвореної магнетної фази відносно температури проявився зсув інтервалу існування магнетної фази (ΔT_2) до нижчих температур після першого етапу модифікації, і знову дещо до вищих – після другого (див. таблицю, рис. 3). Така залежність спостерігалася як за швидкості нагріву 10 K/min, так і 30 K/min. Відносні значення площі (S) і напівширини ($l_{1/2}$) піків внаслідок початкової модифікації олігопероксидом (етап I) зменшувалися, а після другого етапу знову зростали. Це, очевидно, зумовлено переважальним спорідненням макромолекул олігомеру до утвореного полімерного покриття [7], внаслідок чого у поверхневих шарах відбуваються структурні зміни.

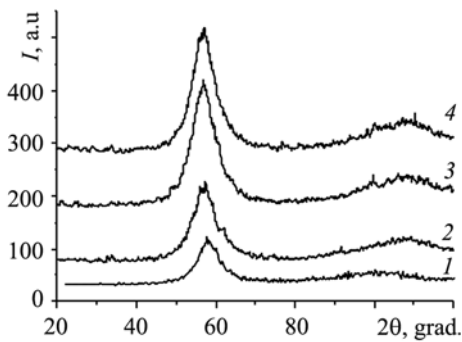


Рис. 4. Дифрактограми АМС $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$: 1 – вихідна стрічка; 2 – порошок; 3, 4 – порошок після I і II етапів модифікації.

Fig. 4. Diffractograms of $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ amorphous metallic alloys: 1 – initial ribbon; 2 – powder; 3, 4 – powder after I and II stages of modification.

ри піка дещо зменшуються.

На основі комплексного аналізу результатів термомагнетометрії та дифрактометрії аморфного сплаву $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ показано, що його кристалізація у вигляді стрічки протікає послідовно через початкове утворення нестійкої магнетної фази $(\text{FeNb})_3\text{B}$ ($\sigma_T/\sigma_0 = 0,22$; $T_n = 806$ K), яка з подальшим нагріванням переходить у $(\text{FeNb})_{23}\text{B}_6$. На магнетограмах порошкоподібного АМС проявляється тільки один пік в області нижчих температур.

ВИСНОВКИ

Зі збільшенням швидкості нагріву у магнетному полі від 10 до 30 K/min зменшується кількість магнетної фази, що виникає під час нагрівання в інтервалі $\Delta T = (700 \dots 800)$ K і якій притаманний ріст намагнетченості після зниження питомої сприйнятливості у парамагнетній ділянці. Нагрівання порошкоподібного АМС до 940 K зумовлює стабільну кристалічну структуру з оборотними температурними залежностями питомої намагнетченості насичення за нагріву і охолодження. Олігопероксидний шар не впливає на початкове значення питомої намагнетченості ($\sigma_0 \approx 138$ A·m²/kg), але зменшує об'єм утвореної за нагрівання високотемпературної магнетної фази.

Результати дифрактометричних досліджень (рис. 4) підтверджують висновки, зроблені на основі аналізу термомагнетограм сплаву $\text{Fe}_{73,1}\text{Cu}_{1,0}\text{Nb}_{3,0}\text{Si}_{15,5}\text{B}_{7,4}$ як у вигляді стрічки, так і роздрібленого до порошку з розміром часточок менше 10 μm . Диспергування сприяє кристалізації сплаву (рис. 4, криві 1, 2), про що свідчить загострення аморфного гало для стрічкового сплаву.

Після нанесення олігопероксиду площа піка збільшується, тобто вміст кристалічної фази, яка ідентифікована як $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ [8] з об'ємноцентрованою кубічною решіткою і феромагнетними властивостями. Як видно з дифрактограми (рис. 4, крива 4), після формування полімерного покриття на олігопероксидному шарі параметри

Вторинна модифікація порошкоподібного аморфного сплаву з олігопероксидним шаром полімером також не змінює початкового значення питомої намагненості насичення, але, очевидно, вивільняє поверхневі шари металу, що стимулює поверхневий атомний рух, а отже, підвищує вміст проміжної кристалічної феромагнетної фази. Нанесений на поверхню сплаву олігопероксидний ініціатор і прищеплений полімер володіють високою адгезією, що дає можливість термоформуванати блоки товщиною до 5...10 mm.

РЕЗЮМЕ. Протестирован аморфный сплав $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ на изменение магнитных свойств вследствие перехода от ленточной формы к порошкообразной, а также под влиянием полимерного покрытия. Показано, что диспергирование до размера частиц меньше 10 μm , а также модификация практически не ухудшают магнитные свойства этого сплава.

SUMMARY. The $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ amorphous alloy in dependence on magnetic properties during the change of alloy strip form to a porous one and, also, under the influence of polymeric coatings was tested. It was shown, that dispersion till the particles size less than 10 μm , and also the modification, practically, didn't decrease the magnetic properties of given amorphous alloy.

1. Малоземов А., Слонзуски Дж. Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами. – М.: Мир, 1982. – С. 83.
2. Шпак А. П., Шевченко А. Б. Влияние субструктурных образований вектора намагниченности пленки доменной границы цилиндрического магнитного домена // 36. тез конф. “Нанорозмірні системи. НАНСИС 2004”. – Київ, 2004. – С. 303.
3. Design of amorphous magnetic materials for high frequency sensor based upon permalloy characteristics / С. К. Kim, I. H. Lee, Y.-C. Chung, and R. C. O’Handley // Materials Sci. and Eng. – 2000. – **В. 76.** – P. 211–216.
4. The magnetic properties and structure of $Co_{70,3}Fe_{4,7}Si_{10,0}B_{15,0}$ powder prepared by ball milling / J. Kovac, J. Bednarcik, P. Kollar et al. // Phys. stat. sol. – 2003. – **196**, № 1. – P. 209–212.
5. Застосування вібраційного магнітометра для фазового аналізу спеціальних сталей та сплавів / А. І. Кондир, А. К. Борисюк, І. П. Паздрій, С. Г. Швачко // Вибрації в техніці і технологіях. – 2004. – **34**, № 2. – С. 41–43.
6. Анаев Б. А. Фазовый магнитный анализ. – М.: Металлургия, 1976. – 280 с.
7. Formation of protective coating on amorphous metallic surfaces by controlled adsorption of functional oligoperoxides from aqueous solutions / М. О. Kovbuz, О. М. Hertsyk, N. E. Mitina et al. // Polish J. Chem. – 2008. – **82.** – P. 93–100.
8. Influence of Cu and Nb on the nanocrystallization and magnetic properties of the iron based amorphous alloys / L. Bednarska, G. Haneczok, M. Kovbuz et al. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2007. – **43**, № 6. – С. 122–124.
(Bednarska L., Haneczok G., Kovbuz M., Kotur B., and Hertsyk O. Influence of Cu and Nb on the Nanocrystallization and Magnetic Properties of Amorphous Alloys Based on Iron // Materials Science. – 2007. – **43**, № 6. – P. 890–896.)

Одержано 27.05.2009